

CAPÍTULO 27: CORROSIÓN DE METALES

27.1. INTRODUCCIÓN

Corrosión es el fenómeno del deterioro de los materiales por el medio en el que son usados. Nos estamos refiriendo a un deterioro distinto al netamente mecánico. Otra definición para la corrosión sería la de “metalurgia extractiva a la inversa” tal como lo ilustra la figura 1:

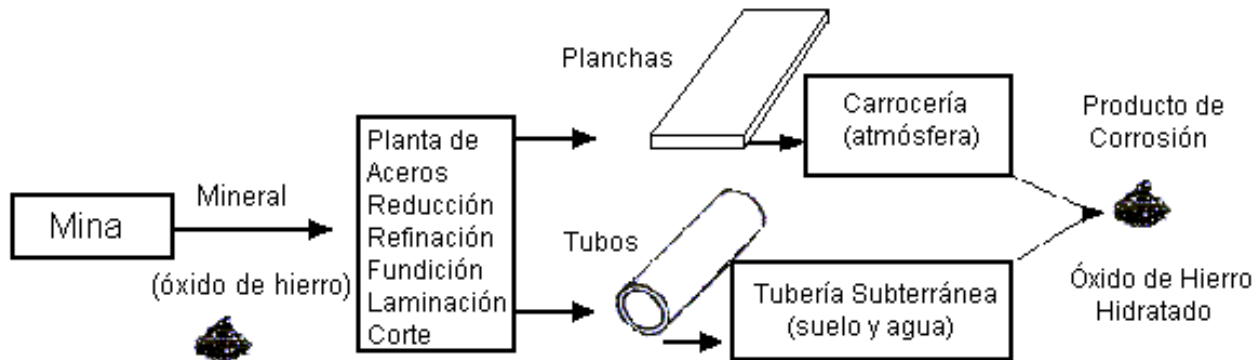


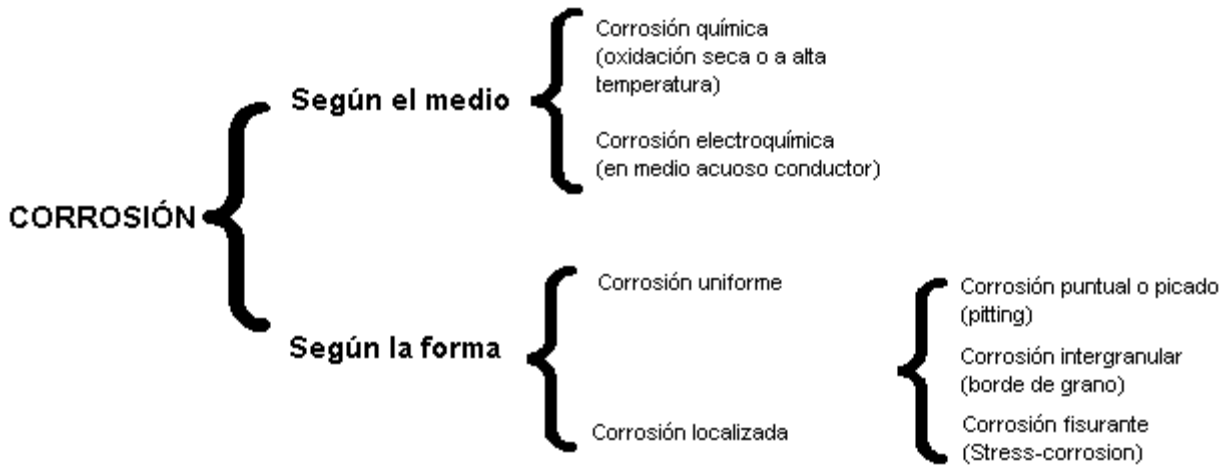
Figura 1: Esquema ilustrativo de la corrosión

Este fenómeno es de gran interés práctico, ya que se ha comprobado en numerosos países que los perjuicios producidos por la corrosión representan del 1.5 al 3.5% del producto bruto nacional.

La mayoría de los metales y todos los de uso en ingeniería son metaestables en contacto con el medio ambiente. O sea con la excepción de los llamados metales nobles (oro, platino, plata, etc.) todos los demás metales en contacto con el aire deberían reaccionar rápidamente y transformarse en óxidos. Pero afortunadamente la velocidad de transformación es lenta en algunos casos; así todos los metales o aleaciones pueden ser usados siempre que su velocidad de deterioro sea aceptablemente baja.

La corrosión uniforme es la forma más benigna. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo, permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales en corrosión. Caso contrario ocurre para la corrosión localizada, la que incluso puede ser imperceptible y causar daños muy graves y por sobre todo catastróficos.

27.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN



En la figura 2 se esquematizan gráficamente algunos tipos de corrosión:

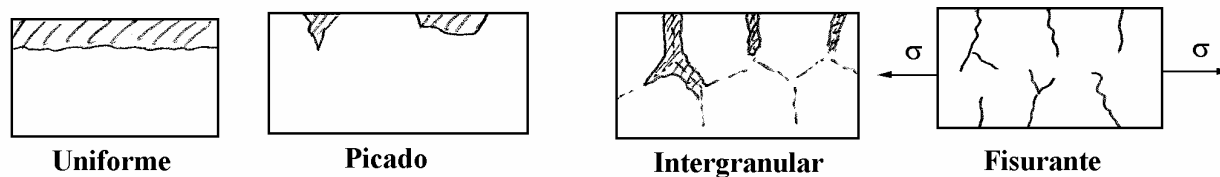


Figura 2: Distintos tipos de corrosión

27.2.1. CORROSIÓN QUÍMICA - OXIDACIÓN DE METALES

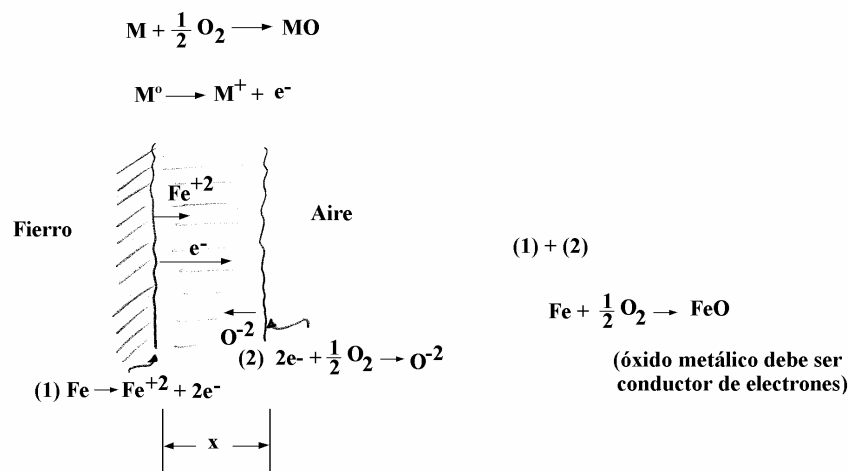


Figura 3: Esquema de la corrosión química

La oxidación comienza en la superficie del metal y la capa de óxido forma una barrera que tiende a entorpecer la continuación de la oxidación. Para que la oxidación pueda continuar deben poder juntarse el oxígeno con el metal, y esto solo puede ocurrir ya sea por difusión del metal a través del óxido hacia la superficie o del oxígeno a través del óxido a través del óxido hacia el metal o ambos. Ambos procesos ocurren, pero generalmente el paso del metal es más rápido que el oxígeno, ya que el metal es apreciablemente más pequeño en forma iónica que el oxígeno (radio $\text{Fe}^{2+} = 0.83 \text{ \AA}$; radio $\text{O}^{2-} = 1.32 \text{ \AA}$) y luego su movilidad es mayor.

Si la oxidación es uniforme y la capa de óxido no-porosa y no se descascara el óxido la velocidad de oxidación será inversamente proporcional al espesor x , figura 4:

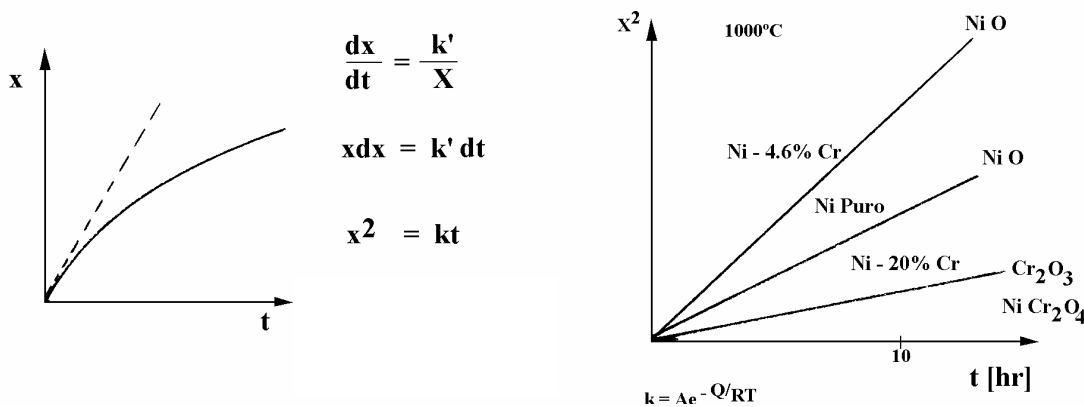


Figura 4: Ley parabólica del crecimiento de la capa de óxido

El valor de la constante k depende de la solubilidad del metal y/o oxígeno en óxido y el metal y del coeficiente de difusión y a través de él, depende entonces exponencialmente con la temperatura. El Al, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Ni, Si, Zn, siguen esta ley representada en la figura anterior.

Metales que tienen un óxido con volumen específico menor que el metal tales como Mg, Li, K y Na son excepciones a la ley parabólica. Estos metales tienen un gran diámetro atómico metálico pero pequeño como iones. Luego se produce una contracción en volumen al oxidarse y se forma una capa porosa que permite el libre acceso del oxígeno a la superficie metálica.

También se producen desviaciones de la relación parabólica cuando la capa de óxido no se adhiere al metal y así no se ofrece protección contra oxidación posterior (caso del hierro). El efecto retardador de la capa compacta y bien adherida de óxido está ilustrada con el aluminio, que aún siendo mucho más oxidable que el hierro, resiste más la corrosión.



Cuando el metal puede presentar varias valencias el óxido formado suele ser bastante complejo, caso del fierro a 500° C en aire.

Fierro	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Aire
--------	-----	--------------------------------	--------------------------------	------

ALEACIONES

Si hay más de un elemento presente en una aleación no todos se van a oxidar a la misma velocidad. En el acero el carbono se oxida más rápidamente que el hierro y como el producto de la oxidación se pierde como gas CO, ocurre la descarburización, cambiando las propiedades del acero, ablandándose la superficie.

Protección contra oxidación: La oxidación se puede disminuir por aleación o por metalizado (recubrimiento) con un metal como el aluminio o cromo. Los elementos aleantes pueden actuar de dos modos:

- 1) Por oxidación selectiva, caso del 18% cromo en el acero inoxidable.
- 2) Acción directa en el óxido del metal base, que en algún caso retarda la oxidación y en otros la acelera (caso de 6% Cr en Ni). Así el Ni (valencia 2) dopado con Li y con Ag (monovalentes) disminuyen la oxidación, mientras que Cr³⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ aumentan la velocidad de oxidación. Para complicar aún más la situación en el caso del Zn es totalmente al revés pues es un óxido tipo-n, mientras que el Ni es tipo-p. Esto se puede explicar perfectamente siempre que ahondemos en la teoría iónica de la oxidación.

El fenómeno de oxidación selectiva se presenta en el caso que un componente, menos noble de la aleación se oxida selectivamente produciendo una capa continua de óxido. Ejemplo, adiciones de aluminio, silicio o berilio al cobre, o cromo al fierro. La formación de este óxido protector no es posible a no ser que haya una concentración crítica de mínimo, (12% Cr en el Fe, 2% Be en Cu).

El metalizado se usa en aquellos casos en que el método de protección por oxidación selectiva no es aplicable ya sea por razones económicas (cromo es caro) o por razones prácticas (las aleaciones Fe-Al son resistentes pero muy difíciles de trabajar mecánicamente). En estos casos es posible obtener protección similar aplicando un recubrimiento superficial con un metal protector. La vida útil es menor a alta temperatura debido a que el aleante irá penetrando por difusión, disminuyendo su concentración en la superficie.

Recubrimiento de aleaciones ferrosas

- | | | |
|-----------------------|---|--------------------------------------|
| 1.- Electrodeposición | : | Cd, Cu, Cr, Ni, Sn, Zn, Ag, Au, etc. |
| 2.- Inmersión | : | Al, Pb, Sn, Zn, etc. |
| 3.- Cementación | : | Al, Cr, Zn, etc. |
| 4.- Envainado | : | Al, latón, etc. |



- 5.- Por proyección : Al, Zn, Acero Inox.
6.- Vaporización : Sn, Zn, etc.
7.- Reacción química en fase vapor : Cr, Mo, Ni, V, etc.

27.2.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La oxidación seca de los metales a temperatura ambiente en el aire es en general muy lenta. Sin embargo la velocidad de corrosión puede ser muy importante en condiciones ambientales.

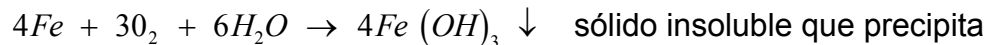
Oxidación electroquímica: Consideremos que ocurre cuando el hierro está en contacto con aire húmedo.

Oxidación del hierro $Fe^{\circ} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ fierro a ferroso

fierro $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ ferroso a férrico

por otro lado $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$

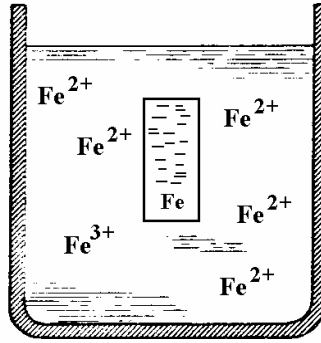
Con la combinación de las tres reacciones se produce la cascarilla o herrumbre, lo que se representa con la reacción global:



Entonces para que se corroa el hierro deben producirse las tres reacciones en presencia de oxígeno y agua o humedad. Luego el fierro no forma herrumbre en agua libre de oxígeno, ni en una atmósfera muy seca (que explica el porqué la famosa columna de fierro en Nueva Delhi no presenta vestigios de herrumbren en 1500 años, y no por razones mágicas o de composición especial como dicen algunas personas).

Diferentes metales tienen potenciales de oxidación distintos, o sea, el potencial necesario para remover electrones. También los electrones son removidos más fácilmente en algunos ambientes que en otros. Por ejemplo los electrones del fierro se remueven con más facilidad en presencia de agua y oxígeno, y los del aluminio en presencia de los iones de cloro.

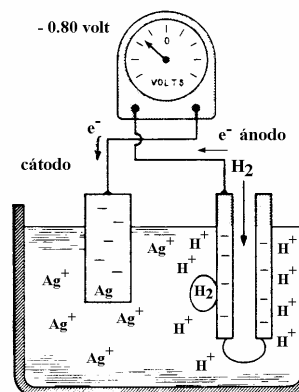
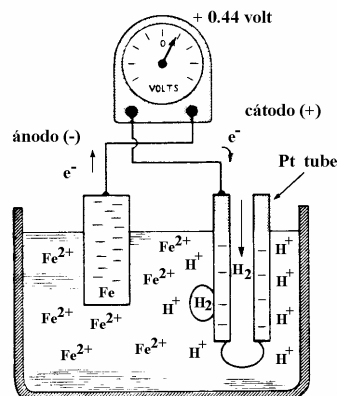
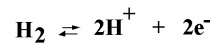
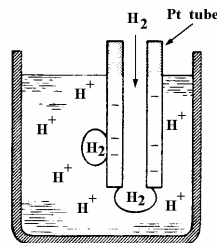
Potencial de electrodo: El fierro se disuelve en forma de ión, produciéndose electrones de exceso, así se produce rápidamente el equilibrio entre iones y electrones ya que entonces se recombinan a la misma velocidad con que se descomponen.



La producción de iones y electrones toman un potencial eléctrico llamado potencial de electrodo que depende de:

- 1.- Naturaleza del material
- 2.- Naturaleza de la solución

No todos los metales se oxidan a iones y electrones con igual facilidad. Por ejemplo, los átomos a lo largo de los bordes de grano están ubicados en forma menos estable que aquellos en el interior de la red cristalina, así que se ionizan más rápidamente. Aún más, la reacción de ionización se equilibrará con un potencial de electrodo más elevada si el metal entra en solución en la que están más estables (Fe^{2+} es más estable en solución que contenga Cl^-).





Para medir el potencial de electrodo de cualquier material (y luego su tendencia de corrosión), se determina la diferencia de voltaje entre el metal y un electrodo estándar (de hidrógeno, de calomelano, de cobre/sulfato de cobre, etc.).

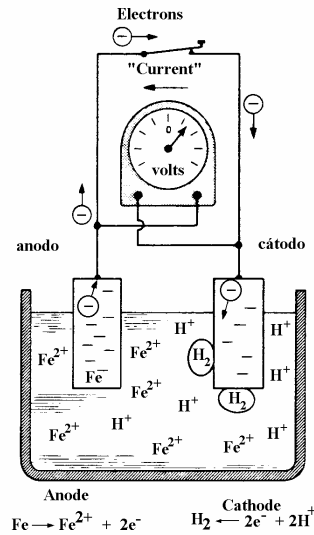
Mediciones similares a éstas permiten confeccionar la tabla de potencial de electrodo de todos los metales (Tabla 1). Los metales alcalinos y alcalino térreos (Li, K, Ca, Na, Mg, etc.) que sujetan a sus electrones más o menos débilmente muestran una mayor diferencia de potencial que el hierro y se encuentran más bajos en la escala de potencial. Mientras que los metales nobles tales como Ag, Pt y Au producen menos electrones que el hidrógeno y están más altos en la escala de potencial.

Tabla 1: Potencial de electrodo de Metales (25°C, solución molar de iones metálicos)

$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	+ 1.50	noble o catódico
$\text{Pt}^{4+} + 4e \rightarrow \text{Pt}$	+ 0.86	
$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+ 0.80	
$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.47	
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.34	
$\text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0.00	(referencia)
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	- 0.045	
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	- 0.12	
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	- 0.14	
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	- 0.23	
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	- 0.44	
$\text{Cr}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	- 0.56	
$\text{Zn}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	- 0.76	
$\text{Al}^{+3} + 3e \rightarrow \text{Al}$	- 1.70	
$\text{Mg}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	- 2.40	
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	-2.71	activo o anódico
$\text{Ca}^+ + e \rightarrow \text{Ca}$	- 2.90	
$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	- 2.92	
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	- 2.96	

Celdas o pares galvánicos: El electrodo que suministra los electrones al circuito externo se llama ánodo (-) y el electrodo que recibe los electrones del circuito externo se llama cátodo (+).

Si se conecta eléctricamente los dos electrodos, el menor potencial del ánodo permitirá el flujo de electrones del ánodo al cátodo, exteriormente como se muestra en la figura siguiente:



La introducción de un exceso de electrones al cátodo produce un desequilibrio de la ecuación $2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$ desplazándola hacia la derecha, o sea, hacia la producción de H_2 . La remoción de los electrones del electrodo de hierro (ánodo) desequilibra la reacción $Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe^0$ desplazándola hacia la izquierda, consecuentemente la reacción continúa espontáneamente hacia la disolución del metal ánodo y la producción de hidrógeno en el cátodo.

Con este ejemplo hemos demostrado el mecanismo de corrosión galvánica. La corrosión sólo ocurre en el ánodo debido a que el potencial eléctrico es menor que el cátodo.

El equilibrio en la solución es desplazado en la dirección de mayor solución (corrosión) cuando se establece el contacto eléctrico y se remueven los electrones. El hidrógeno en el cátodo proviene del agua como resultado de la reacción $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ que ordinariamente produce sólo unos pocos iones hidrógeno (concentración de iones hidrógeno en agua pura 10^{-7} gr-átomo H^+ /litro agua, o sea $pH = 7$). Consecuentemente en esas condiciones la reacción de oxidación del hierro no procede rápidamente. Ya que la remoción de iones H^+ de la solución disminuye la concentración adyacente a la superficie del cátodo y restablece temporalmente el equilibrio.

- 1.- Difundan hacia la superficie del cátodo y
- 2.- Formen según $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

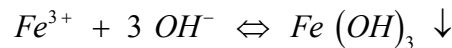
Soluciones ácidas ($pH < 7$) con mayor concentración de iones hidrógenos aceleran la corrosión en el ánodo, porque el mayor número de iones hidrógeno presenta remueven los electrones suministrados en la superficie del cátodo provenientes del ánodo.

Reacciones catódicas: Si la reacción $2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$ se desplaza hacia la derecha es una reacción catódica bastante notable porque produce gas. Sin embargo hay un

número de otras reacciones importantes menos obvias. La primera es la que aumenta la concentración de OH^- al removerse iones H^+ , de $H^+ + OH^-$ ya que según la ley de

acción de las masas $K = \left[\frac{C_{H^+} C_{OH^-}}{C_{H_2O}} \right]$ donde K es una constante y C_{H_2O} prácticamente

no cambia, pero si disminuye C_{H^+} debe aumentar C_{OH^-} para mantener la constante K. Luego la reacción $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ se desplaza hacia la derecha produciendo más OH^- en el cátodo, que permite la formación de herrumbre si hay presencia de Fe^{3+}



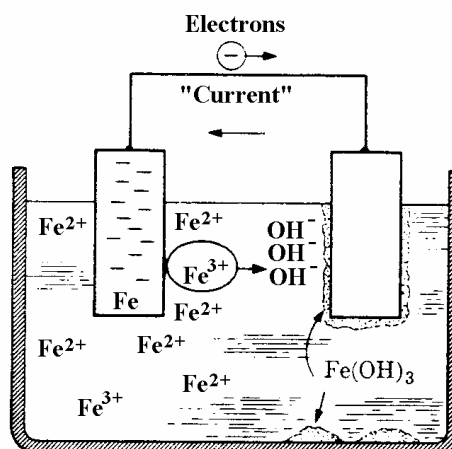
Este $Fe(OH)_3$ es casi insoluble en la mayoría de las soluciones acuosas, precipita y hace que la reacción prosiga hacia la derecha tan rápido como Fe^{+3} y OH^- llegan a juntarse.

El Fe^{+3} se produce en el ánodo y el OH^- en el cátodo, pero la combinación se produce más comúnmente en el cátodo porque el Fe^{+3} de menor radio ($r = 0,67 \text{ \AA}$) difunde más rápidamente que el más grande ión OH^- ($r = 1.32 \text{ \AA}$). Aún más, solo un ión Fe^{+3} debe difundirse al cátodo por cada tres OH^- . Luego, la corrosión ocurre en el ánodo y la herrumbre es depositado en el cátodo.

Otra reacción catódica importante es $2H_2O + O_2 + 4e^- \Leftrightarrow 4OH^-$ que también produce OH^- . En esta reacción un aumento en O_2 tiene dos efectos:

- 1.- Desplaza esta reacción hacia la derecha produciendo más OH^-
- 2.- Remueve más electrones y luego acelera la corrosión del ánodo.

Así la presencia del oxígeno acelera enormemente tanto la corrosión como la herrumbre. En la figura siguiente se esquematiza el fenómeno antes descrito.





27.3. ALGUNAS FORMAS DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN

27.3.1. CORROSIÓN UNIFORME

No representa problema técnico, pues este tipo de corrosión puede predecirse de la experiencia y de ensayos simples de corrosión. Así este tipo de falla de metales puede ser obviado por inspección adecuada.

Se caracteriza por una reacción química o electroquímica que procede uniformemente sobre la superficie total expuesta o sobre una gran área. El metal se adelgaza y eventualmente falla. Se puede prevenir o reducir por (1) selección apropiada de material, incluyendo recubrimiento, (2) inhibidores, (3) protección catódica.

La mayoría de las otras formas de corrosión son de naturaleza insidiosas y bastante más difíciles de predecir. También son localizadas, el ataque está limitado a áreas específicas o partes de una estructura. Como resultados, tienden a causar falla inesperada y prematura de plantas, máquinas o herramientas.

27.3.2. CORROSIÓN GALVÁNICAS O DE DOS METALES

Hemos visto que usualmente se produce una diferencia de potencial entre dos metales distintos cuando se sumergen en una solución. Si estos metales están en contacto eléctrico, esta diferencia potencial produce un flujo electrónico en ellos.

El metal o aleación menos noble forma el ánodo y el otro el cátodo. (Vea serie fuerza electromotriz o potencial de electrodo). El metal ánodo se corre y el metal catódico se corroe muy poco o nada.

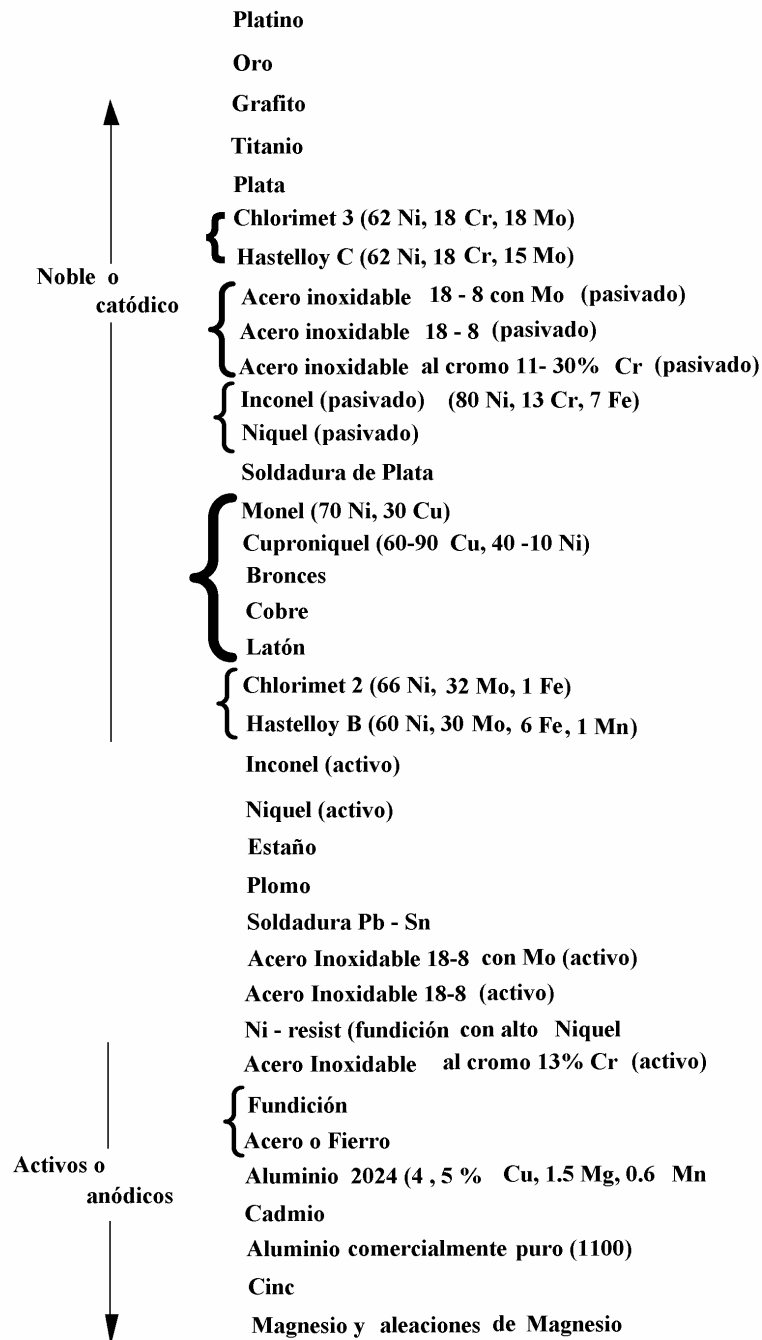
En problemas reales de corrosión se requiere una tabla o serie galvánica para materiales de ingeniería o aleaciones. La siguiente tabla fue obtenida en ensayos en agua de mar limpia por la INCO.

Los elementos que están unidos por un paréntesis de llave se pueden unir sin mayor problema por no producirse corrosión galvánica severa en la práctica.

En ausencia de ensayos reales en el ambiente respectivo, la serie galvánica da una bastante buena indicación de los posibles efectos galvánicos. Mientras más separados estén en la serie mayor problema.

El potencial generado por un celda galvánica de metales distintos puede cambiar con el tiempo. A medida que progresa la corrosión los productos de corrosión pueden acumularse ya sea en el ánodo o cátodo o ambos. Esto disminuye la velocidad de corrosión.

SERIE GALVANICA EN AGUA DE MAR



La severidad de la corrosión depende del tipo de cantidad de humedad presente. Así la corrosión en la costa es mayor que el campo seco. Además la condensación en la costa contiene sal y es más conductora.

Efectos de los cuales depende la corrosión galvánica:

- Efecto ambiental, solución
- Distancia entre los metales, mientras menor peor.
- Efecto de área, más desfavorable gran cátodo y pequeño ánodo (caso de remaches de Fe en planchas de cobre y viceversa).
- Aleaciones de varias fases y/o precipitados
- Deformación plástica: región deformada se torna anódica respecto a la no deformada.

Prevención de la corrosión galvánica:

- Selección de metales lo más junto en la serie galvánica
- Evite relación desfavorable de áreas ánodo y cátodo
- Aísle eléctricamente los metales disimilares donde se pueda
- Diseño para fácil reemplazo
- Instale un tercer metal anódico a ambos en contacto galvánico (ánodo de sacrificio)
- Aleación de una sola fase y homogeneizada (un acero de estructura martensítica se corroe menos que uno de estructura perlítica).

27.3.3. PROTECCIÓN CATÓDICA O GALVÁNICA

Es simplemente la protección de una estructura metálica haciendo que ésta sea el cátodo de la celda galvánica.

- cincado de la hojalata (cinc actúa como ánodo de sacrificio)
- colocando una corriente externa de una fuente de poder a través de un ánodo inerte.

En la figura 1 se presentan ejemplos de protección catódica:

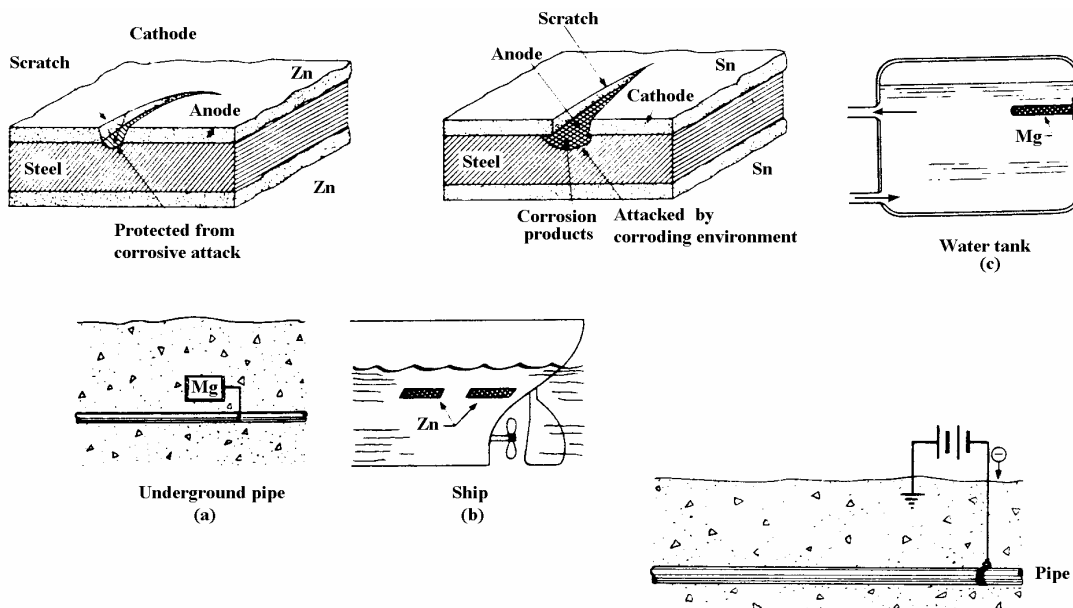


Figura 1: Ejemplos de Protección Catódica

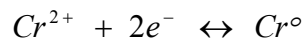
27.3.4. PROTECCIÓN ANÓDICA

Es relativamente nueva, sugerido en 1954. Algo complicado de explicar sin introducir conceptos más avanzados.

En forma simple se puede decir que está basada en la formación de una capa protectora en los metales mediante una corriente anódica aplicada. Mediante un potencióstato se mantiene el metal a un potencial de protección. Se puede aplicar solo a metales capaces de pasivarse. (Aceros inoxidable, Aluminio, Zinc, etc.)

27.3.5. ELECTRODEPOSICIÓN

El cromado u otro tipo de recubrimiento electrofítico se produce por la reacción de reducción (cromo en este caso) de acuerdo a:



La parte que se desea recubrir se usa como cátodo, en una celda electrolítica y el flujo de los electrones se promueve por medio de una fuente externa (pila o fuente de corriente continua). Como ánodo insoluble se utiliza una aleación de plomo y el aporte de cromo al electrolito es por adición de ácido crómico el cual se disuelve aportando los iones Cr^{2+} necesarios para el recubrimiento.

En principio este proceso es lo contrario a la corrosión ya que el metal es depositado de la solución, en corrosión el metal es disuelto en la solución.

Corrosión ocurre en el ánodo y electrodeposición siempre en el cátodo como se muestra en la figura siguiente, en términos generales estamos hablando de una especie de electroobtención del metal (cromo por ejemplo) a recubrir el cátodo (pieza a cromar generalmente de hierro):

